Über die Erden des Gadolinits von Ytterby.

Von Dr. **Carl Auer von Welsbach.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

Die vorliegende Arbeit ist die erste Publication über Untersuchungen, die den Zweck verfolgen, einen Beitrag zur Kenntniss der Erden dieses so interessanten Minerals zu liefern und schliesslich die Möglichkeit bieten sollen, in einer vortheilhaften Weise die darin enthaltenen Elemente in reinen Verbindungen und in reichlicher Menge zu gewinnen, um zuletzt die Darstellung der Elemente selbst realisiren zu können.

Für diesmal beschränke ich mich auf die Darlegung derjenigen Methoden, welche zur Trennung im Allgemeinen angewendet wurden, um die Elemente in bestimmte Gruppen zu bringen. Über die Reindarstellung dieser, die Bestimmung ihrer Äquivalentgewichte und das als Grundlage der Untersuchungen angewendete Spectralverfahren werde ich später berichten.

Bei der Kostbarkeit einerseits, die heute das Rohmaterial besitzt, und der Schwierigkeit, mit der es selbst zu hohen Preisen in grösserer Menge zu erhalten ist, bei dem heutigen Stande der Wissenschaft anderseits, der ein schon in bestimmte Gruppen gebrachtes Material von bedeutender Quantität voraussetzt, wenn neue Beziehungen zu Tage gefördert werden sollen, namentlich aber in Bezug auf den zweiten Punkt meines Programmes kann nur dasjenige Trennungsverfahren als geeignet erscheinen, welches ein rasches, fast müheloses Scheiden der Erden erreichen lässt, denn nur dadurch wird es möglich gemacht, gar kein Material preiszugeben, während man sonst geradezu jahrelang währende Operationen durchzumachen hat.

Bevor ich die von mir angewendete Methode selbst beschreibe, wird es zweckmässig sein, über die bisher üblich gewe-

senen Trennungsprocesse und die diesen in Bezug auf Verarbeitung grösserer Mengen anhaftenden Nachtheile Einiges anzuführen.

In der Natur der Sache liegt es, dass die durch ein paar charakteristische Reactionen unterschiedenen Cerit- und Ytteriterden in allen Verfahren vorerst getrennt werden.

Die jüngsten Ergebnisse der Forschung zeigen jedoch, dass diese Unterschiede nur für die Mehrzahl der Erden der beiden Gruppen strenge gelten.

Cer, Didym, Lanthan und einige andere vor wenigen Jahren gefundene Elemente bilden in Form ihrer Sulfate Doppelverbindungen mit Kaliumsulfat. Letztere bilden sich bei Zusatz von festem Kaliumsulfat zu der nicht zu concentrirten Lösung der Nitrate der Gadoliniterden und scheiden sich aus, weil sie in der concentrirten Lösung des Kaliumsulfates sehr schwer löslich sind. Die so erhaltene Mutterlauge ist fast frei von den Ceriterden, enthält aber nur einen Theil der Ytteriterden.

Man kann nun allerdings, wie ich gefunden habe, diese Doppelsulfate, wenn sie in fein vertheilter Form mit Oxalsäure in geringem Überschusse versetzt und mit Wasser anhaltend gekocht werden, leicht in Oxalate, diese in Oxyde und dann in die Nitrate verwandeln, und nun neuerdings mit Kaliumsulfat behandeln, wodurch wiederum eine an Ytteriterden reiche Mutterlauge gewonnen werden kann. Durch mehrfache Wiederholung, aber auch nur dadurch gelingt es diese Erden zu trennen.

Eine weitere Umständlichkeit dieses Verfahrens ist darin gelegen, dass die Ceriterden sich in den das Yttrium als Hauptbestandtheil enthaltenden Mutterlaugen immer wieder finden und so eine öftere Wiederholung des Fällungsprocesses auch hier nöthig machen.

Was nun die weitere Trennung in der Yttererdegruppe selbst anbelangt, so ist diese noch viel mühsamer durchzuführen, als die eben beschriebene Scheidung.

Durch Erhitzen der geschmolzenen Nitrate bis zum Auftreten der ersten Blasen von Stickstofftrioxyd und nachheriges Auflösen in kochendem Wasser bilden sich die basisch salpetersauren Salze dieser Erden, die aus der Lösung während des Erkaltens sich ausscheiden. Der gewonnene Krystallbrei ist reicher an

Erbin als die Mutterlauge. Diese wird wieder eingedampft und die gewonnenen Nitrate werden derselben Operation unterzogen und das sofort, bis die Kryställchen farblos werden. Die gewonnenen Fractionen werden vereinigt, und die Nitrate abermals nach demselben Principe getrennt. Um eine grössere Menge Erbin aus dem ursprünglichen Gemenge abzuscheiden, ist es nöthig, wohl hundertmal denselben Process zu wiederholen, wobei man noch genau darauf zu achten hat, dass die Zersetzung der Nitrate nicht weiter schreitet, als oben angegeben wurde, weil sich sonst überbasische Salze bilden, die eine noch langsamere Trennung bedingen würden, und in Folge ihrer Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure von den mit ausgeschiedenen Spuren basischer Cerverbindungen sich nicht trennen lassen würden.

Das eben besprochene Trennungsverfahren ist, was das Resultat betrifft, das Beste, das bis heute in Bezug auf Scheidung der Hauptmenge des Erbin von Yttrium gefunden wurde. Ich habe später noch darauf zurückzukommen.

Dieses Verfahren kann aber nicht verwendet werden zur Trennung der letzten Spuren des Erbin von der Hauptmenge des Yttrium.

Um diese zu erreichen, müssen die geschmolzenen Nitrate noch weiter zersetzt werden, als früher, so weit das ein Theil sich als Erden abzuscheiden beginnt. Man kocht die Schmelze später aus und wiederholt diese ganze Operation, bis sich in der concentrirten Lösung kein Erbinspectrum mehr erkennen lässt. Die Ausbeute ist gering. Auf Einzelnheiten und eine genaue Beschreibung der Processe einzugehen, fehlt an dieser Stelle selbstverständlich der Raum und ich verweise desshalb auf die so überaus werthvolle Arbeit Bahr und Bunsen's, die namentlich in Bezug auf die zur Anwendung gebrachten Untersuchungsmethoden für alle Forschungen auf unserem Gebiete bahnbrechend geworden ist. [1]

Zu einer weiteren Trennung der so gewonnenen Körper lassen sich die eben angeführten Methoden nicht verwenden. Die einfache Variante, das Erhitzen der Nitrate weiter fortzusetzen als es bei der Erbingewinnung angegeben wurde, nämlich so weit, bis die geschmolzene Masse dickflüssig geworden ist, gab

[1] Bahr und Bunsen. Ann. Chem. Pharm. 135,

diesem Verfahren eine neue Grundlage. Es bilden sich nämlich beim Auskochen der Schmelze mit Wasser überbasische Salze und zwar, wie ich weiter unten zeigen werde, entstehen die von Ytterbium und Scandium leichter, wie die des Erbiums.

Wird das Verfahren so durchgeführt, wie es ursprünglich von Marignac angegeben wurde,[1] so muss diese Operation sehr oft mit den jeweilig erhaltenen Rückständen wiederholt werden, bis endlich das Erbiumspectrum in der concentrirten Lösung nicht mehr zu erkennen ist. Durch weitere Fortsetzung des Verfahrens wurde schliesslich auch das Scandium gefunden.

Es lag nahe, diese eben besprochenen Methoden direct auf das Gemenge der Nitrate der Gadoliniterden anzuwenden, umsomehr, als schon seit Bunsen's Arbeit festgestellt war, dass bei der Krystallisation der basisch salpetersauren Salze Didym und die übrigen Ceriterden — jene kleinen Mengen, welche in der ersten Lösung noch enthalten sind — sich in der Mutterlauge anhäufen.

Was in dieser Beziehung für die basischen Salze gilt, gilt, mit Ausnahme des Cers, auch für die überbasischen.

Auch dieses Verfahren sei in Kürze besprochen.[2] Man erhitzt die gemengten Nitrate der Gadoliniterden in der schon öfter besprochenen Weise. Cerinitrat ist der erste Körper, der sich zersetzt. Durch Auskochen mit Wasser bleibt es als basisches Salz zurück. Die davon abfiltrirte Mutterlauge enthält nun die übrigen Erden. Durch Fortsetzung desselben Verfahrens wird die Mutterlauge immer reicher an den noch vorhandenen Ceriterden und nach 7—8maliger Wiederholung enthält sie keine Ytteriterden mehr.

Das Erhitzen wird auch bei diesen Operationen so weit getrieben, bis die geschmolzenen Salze dickflüssig zu werden beginnen. Man nennt eine solche Reihe von Fractionen eine Hauptreihe.

Die Fractionen einer Hauptreihe werden vereinigt, worauf man von Neuem fractionirt. Nach sieben solchen Hauptreihen enthielt die Hauptlösung kein Didym mehr. Die Reihen 8—30

---

[1] Marignac. Compt. rend. LXXXVII, 578.

[2] Nilson. Berl. Berichte 1880. B. II. pag. 1430.

enthielten fast den ganzen Gehalt an Ytteriterden, die durch Absorptionsbänder ausgezeichnet sind. Nach 68 Reihen zeigte die syrupdicke Nitratlösung keine Absorptionsstreifen mehr. Die rückständige Erde enthielt nur mehr Ytterbium und Scandium.

Man musste also fünfhundertmal die immer gewonnene Lösung abdampfen, den Rückstand erhitzen bis zum bestimmten Punkt u. s. f., um einen Theil des Ytterbiums und Scandiums zu erhalten.

Als theoretische Grundlage dieser Methoden gab man die verschiedene Widerstandsfähigkeit der Nitrate bei Temperaturerhöhung an. Es ist ja immerhin möglich, dass eine verschiedene Zersetzbarkeit dieser Verbindungen unter den Umständen, wie ich sie wiederholt zu besprechen hatte, besteht. Für die betreffenden Cerverbindungen ist sie sogar ausser Frage gestellt.

So lange sich jedoch die Trennung auf das Verhalten der basisch salpetersauren Salze stützt, kommt ein solches Verhalten gewiss nicht in Betracht.

In Bezug auf die überbasischen Salze ist ein Schluss nicht so leicht gemacht, doch werde ich zeigen, dass auch ohne Erhitzen der geschmolzenen Nitrate eine mindestens eben so gute, wenn nicht noch viel bessere Trennung sich erzielen lässt.

Die endgiltige Lösung dieser Frage kann nur durch directe Temperaturbestimmung des Zersetzungsbeginnes der verschiedenen Nitrate herbeigeführt werden. Eine solche Bestimmung hat aber (experimentelle) Schwierigkeiten, da sich der Moment des Auftretens der ersten Blasen von Stickstofftrioxyd nicht genau feststellen lässt. Eine wesentliche Temperaturdifferenz scheint nach den in dieser Richtung angestellten Versuchen ausgeschlossen.

Bei höherer Temperatur, in dem Stadium stürmischer Zersetzung, treten aber eigenthümliche Erscheinungen auf, die ich bisher nicht verfolgen konnte.

Ich erwähnte früher schon, dass sich die basisch salpetersauren Salze am vortheilhaftesten zur Trennung eignen, so lange es sich um die Scheidung der Hauptmenge des Erbin etc. von der des Yttrium handelt.

Dabei ist es aber gar nicht nöthig, die Lösung der Nitrate abzudampfen etc., es genügt, sie basisch zu machen, um die ganz gleichen Resultate, wie beim Bunsen'schen Verfahren zu erreichen. Das bewirkt man am leichtesten durch Zusatz der aufgeschlemmten Oxyde zur kochenden Lösung. In wenigen Secunden ist die Reaction vollendet. Es fällt sofort beim Erkalten ein reichlicher Niederschlag von yttriumhältigem, basisch salpetersaurem Erbium heraus.

Damit ist das Princip des neuen Verfahrens gegeben.

Es ist eben so gut anwendbar auf ein Gemenge aller Gadoliniterden.

Ich wende mich nun zur genauen Beschreibung der einzelnen Operationen.

Die im wesentlichen nach Bunsen's Methode aus dem Rohmaterial gewonnenen Oxyde bilden auch hier den Ausgangspunkt.

Hat man eine bedeutende Quantität davon zu verarbeiten, so empfiehlt es sich vorerst, wie folgt, vorzugehen. Die Oxyde, wie sie unmittelbar nach dem Rösten der Oxalate erhalten werden, werden mit Wasser zu einem Brei angerührt und mit Salpetersäure versetzt, umgeschüttelt, wobei ein lebhaftes Aufbrausen stattfindet, von unzersetzten Carbonaten herrührend. Man gibt nun abermals von dem Oxydbrei zu und dann Salpetersäure, wobei die Salpetersäure nicht hinreichen darf, eine vollständige Lösung zu erzielen. Man muss nach jedesmaligem Zusatz gut umschütteln. Hat man die ganze Operation mehrmals wiederholt und sind zum Schlusse in der nun kochend heiss gewordenen syrupartigen Flüssigkeit überschüssige Oxyde in reichlicher Menge vertheilt, so beginnt das Gemenge nach kurzer Zeit breiartig zu werden und die ursprünglich gelbe Farbe wird grauröthlich.

Man lässt nun längere Zeit mindestens bis zum vollständigen Erkalten stehen. Der grösste Theil des Erbiums und ein grosser des Yttriums ist nun in der Masse als basisch-salpetersaures Salz enthalten. Man versetzt nun successive mit soviel concentrirter Salpetersäure, als eben nöthig ist, damit die Farbe in eine röthliche übergehe; dass hiebei gut umgerührt werden muss, ist selbstverständlich. Die Salpetersäure löst dabei überschüssige Oxyde, Carbonate, basische Cerverbindungen, auch die Spuren des Eisens auf und es

setzt sich nun ein mächtiger rosafarbener Niederschlag, auf den die schwach salpetersaure Lösung ohne jeden Einfluss ist, ab. Nach einiger Zeit bildet er eine fast compacte Masse, von welcher sich die Mutterlauge leicht fast ganz abgiessen lässt.

Man setzt nun Alkokol, in welchem sich die Nitrate leicht, die basischen salpetersauren Salze nicht lösen, zu, rührt auf — bringt auf das Saugfilter und wäscht mit Alkohol aus. Von den grösseren Concretionen, die, wenn das Verfahren nicht ganz gut angewendet wurde, in der Krystallmasse vertheilt sein können, und durch das Zusammenballen von Oxyden und nachheriger theilweisen Umwandlung in basische Salze erhärtet sind, muss das basisch-salpetersaure Erbium-Yttrium von seiner Lösung getrennt werden. Es geschieht dies am besten durch Abschlämmen mit Alkohol.

Es ist unbedingt nothwendig, genau nach diesen Angaben die Operation zu leiten, da sonst zweifelsohne der Process ohne besonderen Erfolg verlauft. Auch ist es vortheilhaft, nach dieser ersten, reichlichsten Abscheidung der Erden der Yttergruppe die gewonnene Mutterlauge vom Cer zu befreien.

Erhitzt man die in einer Platinschale befindlichen Nitrate so lange, bis die entstandene Trübung keine weitere Zunahme erkennen lässt, lässt dann unter Umschwenken und Eintauchen in kaltem Wasser rasch erkalten, übergiesst mit kochendem Wasser, kocht endlich, bis die grösseren Theile gelöst sind, so ist fast die Gesammtmenge als unlöslicher Niederschlag in der Flüssigkeit enthalten. Derselbe enthält auch die ganz kleine Menge Eisen als basische Verbindungen, die den Erden selbst durch wiederholte Füllung mit Oxalsäure aus saurer Lösung nicht entzogen werden kann.

Der auf diese Weise gewonnene Niederschlag darf keine kleinen nadelförmigen Kryställchen enthalten; wenn dies der Fall ist, so hat man das Erhitzen zu lange fortgesetzt.

In Bezug auf die weitere Abscheidung der Ytteriterden kann ich mich nach dem bisher Gesagten kurz fassen.

Die ziemlich concentrirte Lösung wird in der Platinschale bis zum Kochpunkte erhitzt, nun die Flamme weggenommen, der in der Achatreibschale gut verriebene, nicht zu dickflüssige Brei wird eingegossen und sofort lebhaft umgerührt; hat die von

den Oxyden gelb gefärbte Flüssigkeit ihre ursprüngliche Farbe wieder angenommen, so ist die Reaction zu Ende.

In Bezug der weiteren Behandlung des Niederschlages verweise ich auf das schon Erwähnte.

So verläuft der Process, wenn etwa der zehnte Theil der in der Flüssigkeit enthaltenen Nitrate in Form der Oxyde zugesetzt wurde.

Man kann aber auch zwei-, ja dreimal soviel nehmen, nur hat man in Betreff des Erhitzens eine kleine Modification anzuwenden.

Nach dem Zusetzen der Oxyde wird die Flüssigkeit nicht mehr klar und man muss, nachdem die Gelbfärbung wieder in die röthliche übergegangen ist, den Verlauf der Reaction durch kurzes Aufkochen unterstützen. In keinem Falle jedoch darf das Zugeben zur kochenden Flüssigkeit stattfinden, es wäre sonst wohl unvermeidlich, dass die Oxyde am Boden der Schale sich in Krusten absetzten und so der Einwirkung sich entzögen.

Die Herstellung der Oxyde findet in gewöhnlicher Weise statt und man kann unbeschadet der Abscheidung bei den späteren Fällungen, gleich für drei oder vier Operationen vorbereiten, also etwa den fünften Theil der vorhandenen Nitrate mit Oxalsäure fällen.

Das Glühen der Oxalate geschieht in der Platinschale.

Nach fünf, höchstens sechs Operationen sind die Ytteriterden so gut wie vollständig der Mutterlauge entzogen. Die Scheidung von Didym etc. ist dabei so vollständig, dass die concentrirte Lösung der basisch-salpetersauren Salze kaum mehr eine Spur des Didymspectrums erkennen lässt.

Die so erhaltenen Fractionen sind von einander verschieden. Die zuerst gewonnenen, schwach rosafarben, die zuletzt dargestellten rein weiss. Erstere enthalten die Hauptmenge des Erbin, Ytterbin und Scandin, letztere die des Yttrium und Terbium.

Die Fractionen werden nicht vereinigt, wie es bisher üblich gewesen ist.

Die rasche Durchführung der weiteren Operationen macht dies unnöthig und es lässt sich dadurch das zuerst erhaltene Product nach 5—6 Operationen so rein erhalten, als man es überhaupt mit Hilfe der basisch-salpetersauren Salze vortheilhaft

erreicht. Das erhaltene Präparat ist gewissermassen als Leitsubstanz für die folgende Reinigung der übrigen zu betrachten. Ungefähr die Hälfte der ersten Fraction wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und succesive die andere Hälfte aus der gewonnenen Lösung umkrystallisirt. Man erhitzt auch hier, wie bei allen diesen Operationen die Lösung zuerst zum Kochen und gibt die basischen Salze dann zu. Je reicher die Lösung an Erbinerde ist, desto leichter löst sie bei Kochtemperatur die erbinerdereicheren Fällungen auf; beim folgenden Erkalten lässt sie fast die ganze Menge basischer Salze wieder fallen. Man beschleunigt die Krystallisation durch lebhaftes Umrühren.

Das Sättigen nimmt man bequem in einer Platinschale vor, und giesst in ein Becherglas ab. Man hat nach kurzer Zeit die Lösung zu einer Operation bereit, da der Niederschlag sich fest zusammensetzt.

Hat man die andere Hälfte umkrystallisirt, was nach ein paar Operationen geschehen ist, so wird der vollständig erkaltete Gesammtniederschlag unter Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure mit einem kleinen Theilchen Mutterlauge aufgerührt und auf das Saugfilter gebracht und mit Alkohol gewaschen. Die so gewonnene ganze Menge wird der Mutterlauge der nun in ganz gleicher Weise zu behandelnden zweiten Fraction zugesetzt und so fort bis die schliesslich erhaltene Lösung nur mehr schwach rosa gefärbt ist, also der Hauptmenge nach aus Yttriumnitrat besteht.

Man wendet nun wieder das Oxydverfahren, wie ich es kurz nennen will, an, vornehmlich desswegen, weil das Lösungsvermögen der Mutterlauge für basische Salze geringer wird und aber dieses gerade bei diesem Verfahren irrelevant und die Menge der abgeschiedenen Salze rein nur von der Menge der zugesetzten Oxyde abhängt.

Die nöthigen Oxyde stellt man sich dabei zweckmässig aus dem Waschalkohol oder durch Glühen der basischen Salze der betreffenden Fraction dar. Beides ist in ganz kurzer Zeit durchführbar und gibt wieder Material für eine Reihe von Fällungen.

Nach der Durchführung dieser Operationen hat man eine Reihe von Producten erhalten, deren Erstes schön rosafarben, deren Letztes rein weiss ist und die kleine Menge Mutterlauge,

die nun das Absorptionsspectrum des Didyms deutlich zeigt. Die Ytteriterden sind nach dieser zweiten Reihe als frei von allen Körpern der Cergruppe zu betrachten.

Die Fällungen von ungefähr gleichem Gehalte werden vereinigt; man erhält so etwa sechs erbinerdereiche Fractionen.

Zur weiteren Trennung wendet man am bequemsten und besten das Oxydverfahren wieder an.

Nach vier bis fünf Reihen ist ein Unterschied im Erbingehalte der ersten Fractionen mit dem Auge nicht mehr zu erkennen, sie sind gleich gefärbt. Das Äquivalent des ersten Präparates ist auf 129.5 gestiegen. Das Funkenspectrum zeigt keine Spur der Yttriumlinien mehr, dafür treten umso glänzender die Linien des Ytterbiums und Scandiums auf. Das Absorptionsspectrum ist das des gewöhnlichen Erbinspectrums. Nach weiteren vier bis fünf Reihen ist die Hauptmenge des Erbin in eben diesem Zustande der Reinheit.

Bei dieser Trennung leitete mich ausschliesslich die Intensität des Absorptionsspectrums des Erbium und das Emissionsspectrum der betreffenden Substanz, indem anfangs fortwährend ein glänzendes Yttriumspectrum etc. neben mehreren Linien des Ytterbiums sichtbar waren. Letztere wurden, je weiter die Trennung fortschritt, immer intensiver.

Das für Farbenunterschiede so empfindliche Auge kann bis zu jener Grenze, wo eine Zunahme der Rosafärbung mit der weiteren Scheidung nicht mehr eintritt, den Gehalt einer Fraction mit ziemlicher Genauigkeit angeben, wenn Vergleichssubstanzen von bekanntem Gehalte zur Anwendung kommen.

Tritt dieser Punkt ein, dann unterscheidet sich das durch Glühen des basisch-salpetersauren Salzes hergestellte Oxyd am deutlichsten.

Das ursprünglich gelb mit einem schwachen rosafarbenen Ton aussehende Oxyd beginnt nämlich von hier an immer schöner rosafarben zu werden.

Als Grundlage für die Beurtheilung der verschiedenen Fractionen hat man bisher ausschliesslich die Äquivalent-Gewichtsbestimmung benutzt. Bahr und Bunsen[1] haben diese Methode

[1] Ann. Chem. Pharm. 135. pag. 5 u. f.

zuerst angewendet und dieselbe ist unter der Voraussetzung, dass nur zwei Körper in der zu untersuchenden Substanz vorhanden sind, wohl begründet. Mit der Zunahme der Anzahl der Körper wird sie natürlich immer problematischer. Einerseits aus diesem Grunde, andererseits weil der Trennungsprocess in Bezug auf die in grösserer Menge vorkommenden Elemente mit den von Bahr und Bunsen eingeschlagenen, was das Endresultat betrifft, identisch ist, unterliess ich diese Bestimmungen. Erst mit der weiter schreitenden Trennung gewinnt diese Untersuchungsmethode an Werth. Und selbst da müssen bedeutende Differenzen der Eigenschaften auftreten, um den richtigen Weg finden zu lassen. Die farblosen Ytterbiumverbindungen unterscheiden sich von den gefärbten, ein glänzendes Absorptionsspectrum gebenden Erbiumverbindungen deutlich genug; ferner unterscheidet sich das Äquivalent des Scandiums ausserordentlich von dem des Ytterbiums. Wären diese Umstände nicht so günstig, so ist es sehr die Frage, ob man auf diesem Wege je zur Entdeckung dieser Körper gekommen wäre. Wäre den betreffenden Forschern die Spectralanalyse zur Seite gewesen, so wären sie viel früher zur Überzeugung gekommen, dass sie ein neues Element unter Händen haben. Lässt doch das immer glänzender auftretende Ytterbiumspectrum neben dem an Intensität viel weniger abnehmenden Erbiumabsorptionsspectrum der betreffenden Fractionen einen sicheren Schluss ziehen. Das Yttriumspectrum wird dabei vom Ytterbiumspectrum förmlich verdrängt.

Diese Gründe haben mich geleitet, als Basis der Untersuchungen die Spectralanalyse zu wählen; freilich mit einer Modification in der Art der Funkenerzeugung, die sie zur Erkennung kleiner Mengen fremder Substanz neben selbst glänzende Spectren gebenden Substanzen brauchbar macht. Grosse Nebenapparate oder starke Ströme u. s. f. fanden dabei keine Anwendung.

Ich erwähnte Eingangs schon, dass ich die vollständige Darlegung dieses Verfahrens einer späteren Publication vorbehalte und beschränke mich jetzt darauf, ein paar Versuche kurz anzuführen, die die ausserordentliche Empfindlichkeit dieser Methode darthun. Von einer Lösung, die $^1/_{10}$ Procent Yttriumchlorid

enthielt, wurde ein Tropfen zur Untersuchung verwendet. Es zeigte sich ein sehr deutliches Yttriumspectrum. Da aber das Emissionsspectrum im Körper durch die Gegenwart anderer, ebenfalls schöne Spectralerscheinungen gebenden Substanzen sehr beeinflusst werden kann, so muss ich auch die diesbezüglichen Versuche angeben. Eine Erde, deren Äquivalent bei 130 lag und die im Funken als Chlorid verflüchtigt das glänzende Spectrum des Ytterbiums gab (die Yttriumlinien waren längst verschwunden), wurde mit 1 Procent Yttererde gemengt. Das Resultat war, wie ich voraussah, dass die Yttriumlinien wieder sehr deutlich hervortraten.

Damit ist der Beweis erbracht, dass durch diese Art von Untersuchung kleinere Mengen fremder Substanz nachgewiesen werden können, als durch die gewichts-analytische Bestimmung, ferner, dass das betreffende Präparat von ausserordentlicher Reinheit war.

Ich habe nur noch jene Trennungsmethode zu besprechen, die sich auf die verschiedene Tendenz der Nitrate, in überbasische Salze überzugehen, gründet.

Sie wird angewendet, um die kleinen Mengen von Erbin, die bei der Scheidung durch die basisch-salpetersauren Salze hartnäckig dem Yttrium anhaften, wegzubringen, und dann, wenn es sich darum handelt, das Erbium von seinen Begleitern, Ytterbium und Scandium, zu befreien.

In Bezug auf die erstere Trennung ist besondere Vorsicht bei der Durchführung nicht nöthig, in Bezug auf die letztere von grosser Wichtigkeit.

Die wenig Erbin enthaltende Yttriumlösung wird wie früher mit den Oxyden versetzt. Ist die Reaction beendet, so versetzt man die nun klare Lösung unter beständigem Aufkochen mit Wasser, so lange bis ein reichlicher weisser Niederschlag ausfällt. Man filtrirt ab, wäscht mit Wasser aus und engt die erhaltene Mutterlauge ein.

Eine nochmalige Wiederholung der ganzen Operation ist meist nöthig; dann aber lässt die Lösung keine Spur eines Absorptionsspectrum des Erbiums mehr erkennen.

Auf ähnliche Weise gelingt die Trennung des Yttriums vom Terbium; übrigens ist gerade dieses kein besonders vortheilhaftes Verfahren.

Interessanter gestaltet sich die Trennung des Ytterbiums und Scandiums vom Erbium. Die ziemlich concentrirte Lösung wird in bekannter Weise basisch gemacht und nun vorsichtig mit Wasser verdünnt; man setzt das Erhitzen fort, am besten nicht ganz bis zum Kochpunkte, gibt, wenn nach kurzer Zeit keine Veränderung eingetreten, wieder etwas Wasser zu, so lange, bis die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt; die Flamme wird jetzt noch kleiner gemacht. Nach einiger Zeit ist die Ausscheidung zu Ende. Das Resultat dieses Verfahrens ist, dass fast die ganze Menge des Erbin in der Mutterlauge zurückgeblieben und der Niederschlag aus den leichter zersetzbaren Körpern besteht. Nach mehrmaliger Wiederholung ist die Ytterbinlösung farblos. Man bildet auch hier wieder eine Reihe und verwendet als jeweiligen Zusatz die geglühten Niederschläge der früheren Operation vom gleichen Gehalte als die zu fällende Lösung.

Namentlich die letzterwähnte Methode gab auffallende Resultate; diese sowie eine ganze Reihe von Beobachtungen, die während dieser Untersuchungen insbesondere in Bezug auf Emissions- und Absorptionsspectren gemacht wurden, führe ich nicht schon jetzt an, da ich vorläufig nur mehr oder weniger berechtigte Conjecturen daran knüpfen könnte; doch hoffe ich, dass die weiteren Arbeiten Licht über diese Erscheinungen verbreiten werden und ich dann die Darlegung in Form eines abgerundeten Ganzen geben können werde.

Zum Schlusse sei mir noch gestattet, dem Herrn Prof. Dr. A. Lieben und seinem Assistenten Herrn Dr. Zeisel für die liebenswürdige Unterstützung, die sie mir während der Ausführung meiner Arbeit angedeihen liessen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.